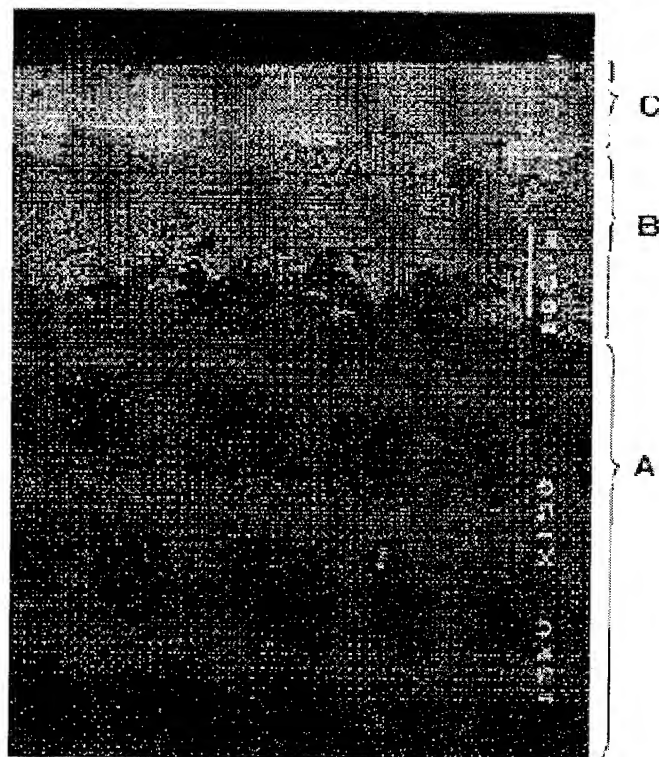


PLASMA PROOF MEMBER**Patent number:** JP2002356387**Publication date:** 2002-12-13**Inventor:** UCHIMARU TOMONORI; MURAYAMA HARUO;
TANAKA TAKASHI; MORITA TAKASHI; MIYAZAKI
AKIRA**Applicant:** TOSHIBA CERAMICS CO**Classification:****- international:** *H05H1/46; B32B18/00; C04B35/44; C04B35/50;
C04B35/505; C04B41/52; C04B41/89; C23C14/00;
C23C16/44; H01J37/32; H01L21/302; H05H1/46;
B32B18/00; C04B35/44; C04B35/50; C04B41/45;
C04B41/89; C23C14/00; C23C16/44; H01J37/32;
H01L21/02; (IPC1-7): C23C14/00; C23C16/44;
C04B41/89; H01L21/3065; H05H1/46***- european:** B32B18/00; C04B35/44; C04B35/50; C04B35/505;
C04B41/52; C04B41/89; C23C16/44A4; H01J37/32D**Application number:** JP20020060816 20020306**Priority number(s):** JP20020060816 20020306; JP20010099159 20010330**Also published as:**EP1245696 (A2)
US2005227118 (A1)
US2003051811 (A1)
KR20020077163 (A)
EP1245696 (A3)**Report a data error here****Abstract of JP2002356387**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a plasma proof member reinforced in mechanical strength, and moreover capable of standing against exposure of low pressure, high density plasma. **SOLUTION:** The plasma proof member is characterized in that at least the surface of an alumina based substrate to be exposed to the plasma is formed by an oxide layer of group IIIA element via intermediate layer. In the constitution of the plasma proof member, the intermediate layer of which is preferably composed of 10-80 wt.% oxide of group IIIA element and 90-20 wt.% alumina, and it is more preferable that at least either one of following conditions is provided: the intermediate layer can be a layer of coarse ceramic layer of 0.2-5% porosity, or the difference of coefficient of thermal contraction between the alumina based substrate and the intermediate layer at 1600-1900 deg.C is $\leq 3\%$.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-356387
(P2002-356387A)

(43) 公開日 平成14年12月13日 (2002. 12. 13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 4 B 41/89		C 0 4 B 41/89	A 4 K 0 2 9
H 0 1 L 21/3065		H 0 5 H 1/46	L 4 K 0 3 0
H 0 5 H 1/46		C 2 3 C 14/00	Z 5 F 0 0 4
// C 2 3 C 14/00		16/44	B
16/44		H 0 1 L 21/302	B
		審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 12 頁)	

(21) 出願番号 特願2002-60816(P2002-60816)

(22) 出願日 平成14年3月6日 (2002. 3. 6)

(31) 優先権主張番号 特願2001-99159(P2001-99159)

(32) 優先日 平成13年3月30日 (2001. 3. 30)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000221122

東芝セラミックス株式会社

東京都新宿区西新宿七丁目5番25号

(72) 発明者 内丸 知紀

千葉県東金市小沼田15/3-8 東芝セラミックス株式会社東金工場内

(72) 発明者 村山 晴男

千葉県東金市小沼田15/3-8 東芝セラミックス株式会社東金工場内

(74) 代理人 100088487

弁理士 松山 允之 (外1名)

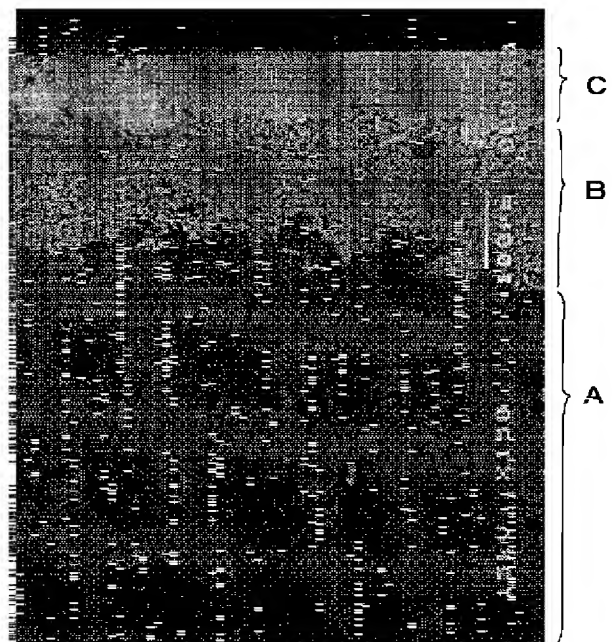
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐プラズマ性部材

(57) 【要約】

【課題】 機械的な強度が補強され、かつ低圧高密度プラズマ曝露に対しても十分耐える耐プラズマ性部材の提供。

【解決手段】 アルミナ系基材の少なくともプラズマに曝される表面が、中間層を介するなどして周期律表IIIA族元素の酸化物層で形成されていることを特徴とする。この耐プラズマ性部材の構成において、中間層としては10～80重量%の周期律表IIIA族元素の酸化物及び90～20重量%のアルミナで形成されたものが好ましい。また、この中間層として、気孔率が0.2～5%の粗密質セラミックス層であっても良い。また、アルミナ系基材及び中間層の1600～1900℃における熱収縮率差が3%以下であることなど、少なくともいずれか一つの条件を備えることがさらに望ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】アルミナ系基材の少なくともプラズマに曝される表面が、周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合化合物を含む表面層で形成され、両者の熱膨張差を緩衝する手段が設けられていることを特徴とする耐プラズマ性部材。

【請求項2】アルミナ系基材の少なくともプラズマに曝される表面が、中間層を介して周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合化合物を含む表面層で形成されていることを特徴とする請求項1記載の耐プラズマ性部材。

【請求項3】前記中間層が10～80重量%の周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物および90～20重量%のアルミナで形成されていることを特徴とする請求項2記載の耐プラズマ性部材。

【請求項4】前記アルミナ系基材および前記アルミナ系基材表面に形成された周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合化合物を含む層の1600～1900℃における熱収縮率差が3%以下であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか一記載の耐プラズマ性部材。

【請求項5】アルミナ系基材の少なくともプラズマに曝される表面が、周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合化合物を含む表面層で形成され、両者の熱膨張差を緩衝する手段が設けられているものであり、該表面層における周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合化合物の含有量が70重量%以上であることを特徴とする耐プラズマ性部材。

【請求項6】アルミナ系基材の少なくともプラズマに曝される表面が、中間層を介して周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合化合物を含む表面層で形成されているものであり、該表面層における周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合化合物の含有量が70重量%以上であることを特徴とする請求項5記載の耐プラズマ性部材。

【請求項7】前記中間層および／または前記表面層における周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合化合物の含有量が、各層の深さ方向に連続的に変化していることを特徴とする請求項5または6に記載の耐プラズマ性部材。

【請求項8】前記中間層および／または前記表面層において、周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合化合物の含有量の深さ方向の50 μ m毎の変化率が30%以下であることを特徴とする請求項7に記載の耐プラズマ性部材。

【請求項9】アルミナ系基材と、気孔率が0.1%以下の緻密質の周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合化合物を含む表面層と、これらの両層の間に位置する気孔率が0.2～5%の粗密質セラミックス層からなる中間層を有することを特徴とする耐プラズマ性部材。

【請求項10】前記緻密質の周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物を含む表面層の厚さが、0.0

1～0.50mmであることを特徴とする請求項9記載の耐プラズマ性部材。

【請求項11】アルミナ系基材と、該アルミナ系基材の表面に形成された周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物を含む表面層とからなり、該アルミナ系基材の表面に形成された周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物を含む表面層の気孔率が0.2～5%であることを特徴とする耐プラズマ性部材。

【請求項12】前記アルミナ系基材の表面に形成された周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物を含む表面層の厚さが、0.01～0.50mmであることを特徴とする請求項11に記載の耐プラズマ性部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐プラズマ性部材に係り、さらに詳しくはハロゲン系腐食性ガス雰囲気下で、すぐれた耐プラズマ性を呈する耐プラズマ性部材に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体装置の製造工程においては、半導体ウエハーに微細な加工を施すエッチング装置やスパッタリング装置、あるいは半導体ウエハーに成膜を施すCVD装置などが使用されている。そして、これらの製造装置では、高集積化を目的として、プラズマ発生機構を備えた構成が採られている。たとえば、図4に構成の概略を断面的に示すような、ヘリコン波プラズマエッチング装置が知られている。

【0003】図4において、1はエッチングガス供給口2および真空排気口3を有するエッチング処理室で、その外周には、アンテナ4、電磁石5および永久磁石6が設置されている。また、処理室1内には、被処理体となる半導体ウエハー7を支持する下部電極8が配置されている。なお、前記アンテナ4は、第1のマッチングネットワーク9を介して第1の高周波電源10に接続し、下部電極8は、第2のマッチングネットワーク11を介して第2の高周波電源12に接続している。

【0004】そして、このエッチング装置によるエッチングは、次のように行われる。すなわち、下部電極8面上に半導体ウエハー7を載置して、処理室1内を真空化した後、エッチングガス供給口2からエッチングガスを供給する。次いで、対応するマッチングネットワーク9、11を介して高周波電源10、12から、アンテナ4および下部電極8に、たとえば周波数13.56MHzの高周波電流を流す。また、電磁石5に所要の電流を流して、処理室1内に磁界を発生させることにより、高密度のプラズマを発生させる。このプラズマエネルギーによって、エッチングガスを原子状態に分解して、半導体ウエハー8面に形成された膜のエッチングが行われる。

【0005】ところで、この種の製造装置では、エッチ

ングガスとして塩素系ガス（たとえば塩化ホウ素（BCl）など）を、もしくはフッ素系ガス（たとえばフッ化炭素（CF₄）など）の腐食性ガスを使用する。したがって、処理室1の内壁部、監視窓、マイクロ波導入窓、下部電極8、静電チャック、サセプタなど、腐食性ガス雰囲気下でプラズマに曝される構成部材については、耐プラズマ性が要求される。このような要求に対応して、上記耐プラズマ性部材として、アルミナ系統結体、サファイヤ、炭化ケイ素系統結体、窒化アルミニウム系統結体などが使用されている。特に、アルミナ系統結体は、素材の入手し易さや低コスト化などの特長があり、実用面から注目されている。

【0006】しかしながら、上記セラミックス質焼結体から成る耐プラズマ性部材は、腐食性ガス雰囲気下でプラズマに曝されると徐々に腐食が進行して、表面を構成する結晶粒子が離脱するなど表面性状が変化して、エッチング条件に影響するという問題を生じる。すなわち、離脱したパーティクルが、半導体ウエハー7や下部電極8などに付着し、エッチングの精度などに悪影響を与え、半導体の性能や信頼性が損なわれ易いという問題がある。

【0007】また、CVD装置においても、クリーニング時に窒化フッ素（NF₃）などのフッ素系ガスにプラズマ下で曝されるため、耐食性が必要とされている。

【0008】上記耐食性の問題に対し、イットリウムアルミニウムガーネット（いわゆるYAG）焼結体を素材とする耐プラズマ性部材などが提案されている（たとえば特開平10-45461号公報、特開平10-236871号公報）。すなわち、ハロゲン系腐食性ガス雰囲気下でプラズマに曝される表面が、気孔率3%以下のスピネル、コージェライト、イットリウムアルミニウムガーネットなど、複合酸化物を主体とした焼結体で形成され、かつ表面を中心線平均粗さ（Ra）1μm以下とした耐プラズマ性部材が知られている。

【0009】しかし、このイットリウムアルミニウムガーネット焼結体などは、耐プラズマ性の点ですぐれているが、曲げ強度及び破壊靱性など機械的な強度が劣るという問題がある。ここで、機械的な強度が劣ること（脆さなど）は、たとえばエッチング装置中での部材の取り付け等のハンドリングにおいて、部材が損傷・破壊などを起こし易いことを意味し、素材が比較的高価であることと相俟って、製造装置自体もしくは半導体の製造コストアップを招来するという問題があった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記事情に対処してなされたもので、機械的な強度が補強され、かつ低圧高密度プラズマ曝露に対しても十分耐える耐プラズマ性部材を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】第1の本発明は、アルミ

ナ系基材の少なくともプラズマに曝される表面が、周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合化合物を含む表面層で形成され、両者の熱膨張差を緩衝する手段が設けられていることを特徴とする耐プラズマ性部材である。

【0012】前記第1の本発明において、緩衝する手段としては、中間層を設けること、成分を傾斜させること、気孔率を調整すること、及び、各層の厚さを調整することなどの手段を単独で、あるいはこれらの手段を組み合わせて採用することができる。これらの手段の内、中間層を設ける手段が最も好ましい。また、前記第1の本発明において、中間層が10～80重量%の周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物及び90～20重量%のアルミナで形成されていることが好ましい。さらに、前記第1の本発明において、アルミナ系基材及びアルミナ基材表面に形成された周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物を含む層の1600～1900℃における熱収縮率差が3%以下であることが好ましい。この熱収縮率が3%を越えた場合には、焼結体にクラックが生じて好ましくない。

【0013】第2の本発明は、アルミナ系基材の少なくともプラズマに曝される表面が、周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合化合物を含む表面層で形成され、両者の熱膨張差を緩衝する手段が設けられているものであり、該表面層における周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合化合物の含有量が70重量%以上であることを特徴とする耐プラズマ性部材である。

【0014】前記第2の本発明において、緩衝する手段としては、中間層を設けること、成分を傾斜させること、気孔率を調整すること、及び、各層の厚さを調整することなどの手段を単独で、あるいはこれらの手段を組み合わせて採用することができる。これらの手段の内、中間層を設ける手段が最も好ましい。また、前記第2の本発明において、前記中間層及び前記表面層における周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物の含有量が、各層の深さ方向に連続的に変化していることが好ましい。また、前記中間層及び前記表面層において、周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物の含有量の深さ方向の50μm毎の変化率が30%以下であることが特に好ましい。この深さ方向の成分含有量の変化率が30%を越える場合には、表面のYAGと基材のアルミナとの間に、物理特性（熱膨張差）が生じクラックが発生するので好ましくない。

【0015】第3の本発明は、アルミナ系基材と、気孔率が0.1%以下の緻密質の周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物を含む表面層と、これらの両層の中間に位置する気孔率が0.2～5%の粗密質セラミックスからなる中間層を有することを特徴とする耐プラズマ性部材である。この第3の本発明において、中間層の気孔率が、上記範囲を下回った場合には、応力緩和の不十分によるクラック発生の問題があり、一方、上記範

囲を上回った場合には、強度面での低下の問題があり、それぞれ好ましくない。

【0016】前記第3の本発明において、前記緻密質の周期律表IIIA族酸化物あるいは複合酸化物を含む表面層の厚さが、0.01～0.50mmであることが好ましく、0.03～0.20mmであることが特に好ましい。この厚さが、前記範囲を下回った場合には、腐食性ガス雰囲気下で十分に耐えうる厚さではない。一方、この範囲を上回った場合には、製造コストアップの問題があつて好ましくない。

【0017】第4の本発明は、アルミナ系基材と、該アルミナ系基材の表面に形成された周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物を含む表面層とからなり、該アルミナ系基材の表面に形成された周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物を含む層の気孔率が0.2～5%であることを特徴とする耐プラズマ性部材である。この第4の本発明において、周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物を含む表面層の気孔率が上記範囲を下回った場合には、緻密質になり、応力緩和が不十分でクラックが発生するという問題があり、一方、上記範囲を上回った場合には、気孔が基材であるアルミナに貫通し、アルミナが選択的にエッチングされ周期律表IIIA族元素の酸化物あるいはIIIA族元素の複合酸化物の層が剥離し、パーティクル発生の原因となり、好ましくない。

【0018】前記第4の本発明において、前記アルミナ系基材の表面に形成された周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物を含む表面層の厚さが、0.01～0.50mmであることが好ましく、0.03～0.2mmであることが特に好ましい。この表面層の厚さが、上記範囲を下回った場合、腐食性ガスに充分耐えうる厚さではないという問題があり、一方、表面層の厚さが上記範囲を上回った場合には、製造コストアップの問題があり、好ましくない。

【0019】前記本発明は、次のような知見に基づくものである。すなわち、アルミナ系基材（アルミナ系セラミックスである焼結体）は、その表面を周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物焼結体で被覆した場合、低圧高密度プラズマ曝露に対しても十分耐える耐プラズマ性を呈することを見出した。

【0020】ここで、IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物焼結体が高耐食性を呈するのは、次のような理由による。すなわち、IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物焼結体は、フッ素ガスに曝されると、IIIA族元素のフッ化物を生成する。そして、このIIIA族元素のフッ化物は、その融点もしくは沸点が高くて揮散し難いだけでなく、フッ化物層は、フッ素ラジカルとの反応も進行し難いため、結果として、高耐食性を呈することになる。

【0021】ところで、アルミナ系基材面に、IIIA族

元素の酸化物あるいは複合酸化物焼結体を形成すると、両者の熱膨張率の相違から、クラックの発生が認められ、期待されるような高耐食性部材を実現することが困難であつた。そこで、種々検討した検討の結果、アルミナ系基材面及びIIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物焼結体の間に緩衝層となる中間層を介在させることにより、熱膨張率の差を吸収してクラックの発生を阻止することができることに着目し、第1、第2及び第3の本発明に至つたものである。

【0022】さらに、表面のIIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物焼結体の気孔率が特定範囲にあると、アルミナ系基材とIIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物焼結体との間に中間層を設けなくとも、クラックの発生を阻止することができることを発見し第4の本発明に至つたものである。

【0023】

【発明の実施の形態】〔第1の実施の形態〕以下第1の実施の形態について説明する。この実施の形態は、アルミナ系基材と、周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物を含有する表面層である焼結体層との間に、10～80重量%の周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物及び90～20重量%のアルミナからなる中間層を形成するものである。

【0024】この実施の形態において、アルミナ系基材は、少なくとも90重量%がアルミナ成分であるアルミナ焼結体（アルミナセラミックス）である。また、このアルミナ系基材のプラズマ曝露面を被覆する周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物を含む表面層である焼結体層は、たとえばSc, Y, Er, La, Ce, Ne, Yb, Dy, Eu, Luなどの酸化物、あるいはこれら元素を主とする複合酸化物である。ここで、複合酸化物としては、前記Sc, Y, Er, La, Ce, Ne, Yb, Dy, Eu, Luなど周期律表IIIA族元素と、Alとの酸化物の複合体であり、ペロブスカイト型、メリライト型、あるいはガーネット型などの結晶構造をしているものが挙げられる。なお、IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物の焼結体層は、一般的に、膜厚を少なくとも0.03mmに設定することが、応力緩和の理由から、好ましい。

【0025】また、この実施の形態において、アルミナ系基材及び周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物を含有する表面層である焼結体層に介挿されている中間層は、アルミナ系基材に対する周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物を含有する表面層である焼結体層の密着・一体化、もしくは熱膨張収縮の緩衝作用に寄与する。こうした意味で、中間層は、アルミナ系基材及び周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物を含有する表面層である焼結体層に、それぞれ近似した熱膨張収縮性を呈する複層ないし複合系が望ましい。

【0026】より具体的には、たとえばアルミナ-周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物系において、アルミナ系基材面側から周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物を含有する焼結体層側へアルミナ成分比を、連続的もしくは段階的に低下させる構成が好ましい。たとえばアルミナ90～20重量%、周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物10～80重量%の範囲内で、より好ましくは中間層が1層の場合は、30～70重量%の範囲内選択し、要すれば、連続的もしくは段階的に低下させる構成が好ましい。なお、中間層が2層以上の場合、隣接する層同士の組成差が30%以下、より好ましくは25%以下である。

【0027】本実施の形態において、アルミナ系基材及び中間層との関係は、それら原料粉末の比表面積が1.0～10.0m²/gであると、両者の密着一体化が、さらに強化され剥離などを招来する恐れが解消する。また、アルミナ系基材及び中間層の1600～1900℃

における熱収縮率差が3%以下の場合、特に、剥離などを招来する恐れが解消する。ここでの熱収縮率差は、2%以下、1%以下と少ないほど好ましい。さらに、アルミナ系基材及びIIIA族元素の酸化物層の1600～1900℃での熱収縮率差を3%以下、好ましくは2%以下、より好ましくは1%以下にする。

【0028】たとえば、アルミナ系基材に、100%のイットリウムアルミニウムガーネット層を積層焼結した構成において、両者の中間的組成の中間層を1層介挿させた場合のアルミナ系基材及びイットリウムアルミニウムガーネット層の成形体から焼結するときの、1600～1900℃の熱収縮率差と、積層焼結体の状態（割れないし亀裂の発生）との関係は、表1に示すごとくであった。つまり、熱収縮率差が3%の場合は、剥離などを起こさない焼結体が得られる。

【0029】

【表1】

収縮率差	焼成体の状態
0.00～1.00%未満	問題なし
1.00～2.00%未満	問題なし
2.00～3.00%未満	問題なし
3.00～4.00%未満	界面で数mmのクラック発生
4.00～5.00%未満	界面で数十mmのクラック発生
5.00～6.00%未満	界面で数十mmのクラック発生
6.00～7.00%未満	界面で剥離
7.00～8.00%未満	界面で剥離

【0030】また、アルミナ系基材面に、酸化エルビウム(Er₂O₃)、酸化イットリウム(Y₂O₃)、イットリウムアルミニウムガーネット(YAG)、酸化ユーロピウム(Eu₂O₃)、酸化ガドニウム(Gd₂O₃)、酸化ジスプロシウム(Dy₂O₃)、酸化サマリウム(Sm₂O₃)あるいは酸化セリウム(Ce₂O₃)の層を表面層として焼成する場合に、アルミナ系基材と表面層との中間組成を有する中間層を介在させて焼成して、積層焼結体の状態を検討した結果、酸化エルビウム、酸化イットリウム、イットリウムアルミニウムガーネットの場合は、剥離などの発生が認められない。一方、酸化ユーロピウム、酸化ガドニウム、酸化ジスプロシウム、酸化セリウムの場合は、2層以上設けると歩留まりの向上が認められ、4層以上にすると、歩留まりが90%を超える。

【0031】なお、本実施の形態において、アルミナ系基材、中間層及びIIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物を含有する表面層の一体化する方法としては、たとえば(a)アルミナ成分層と、アルミナ成分及びIIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物の混合比を変えた混合物層との複合体の焼結、(b)アルミナ系基材面に対する中間層及びIIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物層の化学気相成長法による成膜と焼成、あるいは

(c)物理気相成長法(減圧CVD法、プラズマCVD法、イオンプレーティング法、スパッタリング法など)による成膜と焼成などの手段が挙げられる。

【0032】以上に説明したように本実施の形態では、基材が本質的にアルミナ質焼結体で形成され、プラズマに曝される表面が、緩衝体層を介して周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物焼結体で被覆された構成を採っている。つまり、曲げ強度や破壊靱性など機械的な強度のすぐれたアルミナ質焼結体を基材とする一方、プラズマに曝される基材表面を耐プラズマ性のすぐれた周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物で被覆した構成としている。しかも、基材面と周期律表IIIA族元素の酸化物質層との間には、基材及び被覆酸化物質層の熱膨張・収縮差を緩和する中間層を介挿した構成と成っている。

【0033】[第2の実施の形態]本発明の第2の実施の形態について説明する。この実施の形態は、アルミナ系基材の少なくともプラズマに曝される表面が、中間層を介して周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物を含む表面層で形成されているものであり、該表面層における周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物の含有量が70重量%以上とすることを特徴とするものである。該表面層における周期律表IIIA族元素

の酸化物あるいは複合酸化物の含有量が70重量%未満では、耐食性が不十分であり、より好ましい範囲は90%以上である。

【0034】前記中間層及び前記表面層における周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物の含有量が、各層の深さ方向に連続的に変化しているものであることが特に好ましい。また、前記中間層及び前記表面層において、周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物の含有量の深さ方向の50 μ m毎の変化率が30%以下であることがさらに好ましい。この発明の実施の形態において、周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物としては、イットリウムアルミニウムガーネットが特に好ましい。

【0035】焼成体内部から焼成体表面に向かって周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物の含有率が、傾斜的に増加していて、深さ方向の50 μ m毎の周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物の含有量の変化率が、30%以下とすることによって、高い耐プラズマ性を維持することができ、アルミナ系基材と周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物の焼成収縮差や熱膨張差に起因するクラックの発生を抑制できる。ここで、50 μ m毎の周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物の含有量の変化率が30%以上では、表面から深さ100 μ mまでの周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物の含有量が少なくなるため、耐食性が悪くなる。また、周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物の含有量の変化率が大きいと、焼成収縮差や熱膨張差が大きくなるために、クラックが発生しやすくなる。50 μ m毎の周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物の含有量の変化率は10%以下がより好ましい。

【0036】このように、アルミナ系基材、中間層及び表面層の組成を連続的に変化するように形成するには、例えば次のような方法を採用することによって実現することができる。すなわち、表面層材料としてイットリウムアルミニウムガーネットを例にとりて説明すると、アルミナ粉末と、イットリウムアルミニウムガーネット源としての塩化イットリウム、酢酸イットリウム、硝酸イットリウムなどのイットリウム化合物に、MgO源として硫酸マグネシウム硝酸マグネシウムなどのマグネシウム化合物を加え、水中で混合して原料スラリーを得る。次に得られたスラリーに、成形助剤を加えて、スプレードライヤーなどで造粒し加圧成形や、鋳込み成形、押し出し成形、射出成形など公知の手段で成形体を得る。得られた成形体に必要に応じて、脱脂後、空气中、還元性雰囲気中、あるいは真空中などで、1600～1850℃で焼成することによって、焼成過程で、イットリウムアルミニウムガーネットが生成して焼成体内部から表面に向かってイットリウムアルミニウムガーネットが溶出し、イットリウムアルミニウムガーネット含有量が傾斜

的に増加した焼成体を得ることができる。この製造方法において、HIPあるいはHPなどの手段で加圧焼成し、気孔の少ない焼結体を得ることも可能である。

【0037】〔第3の実施の形態〕本発明の第3の実施の形態について説明する。この実施の形態は、アルミナ系基材とIIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物を含有する表面層との間に、粗密質な構造をとる中間層を入れることにより、アルミナ系基材と、IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物を含有する表面層との熱膨張差を緩和し、クラックのないコーティング部材を製造することを可能にするものである。すなわち、アルミナに気孔率0.1%以下の緻密質なIIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物をコーティングすると、焼成時の線膨張率差から、残留応力が発生し、焼成時にクラックが発生するので、これを回避するために、本実施の形態では、中間層として、気孔率が0.2～5%の粗密質セラミックス層を採用するものである。

【0038】この粗密質セラミックス層である中間層の材料としては、アルミナ系基材およびIIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物を含有する表面層とそれぞれ親和性を有するセラミックス材料層が好ましく、具体的には、アルミナ系材料層、IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物層、あるいはこれらの混合層などで構成することが、よりクラック発生を防止することができる点で、好ましい。このような粗密質セラミックス層を形成するには、原料粉の粒子径及び形状をコントロールするような手段を採用することが好ましい。また、本実施の形態において、気孔率は、サンプルの断面写真を画像解析する手段で測定することができる。

【0039】〔第4の実施の形態〕以下に本発明の第4の実施の形態について説明する。本実施の形態では、IIIA族元素からなる酸化物あるいは複合酸化物を含有する表面層の気孔率をコントロールすることにより、アルミナ系基材と、IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物の収縮率差および熱膨張率差を緩和し、焼成後のクラック発生を防止するものである。

【0040】すなわち、アルミナ表面に、0.01mm以上の高濃度のIIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物を含有する層を形成する方法としては、(1)焼成前に、アルミナ造粒粉とIIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物粉を分けて、充填、成形し、焼成することにより、アルミナ表面に、高濃度のIIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物の層を形成する方法、および(2)アルミナ造粒粉を成形、仮焼し、この仮焼体にYAGのスラリーを塗布した後、焼成する方法などがある。しかし、アルミナ系基材とIIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物の焼成時の収縮率差および熱膨張率差が異なるため、焼成後にクラックが生じやすい。そこで、これを回避するために、表面層の気孔率をコントロールすることによってクラックの発生を阻止しようとするものであ

る。

【0041】本実施の形態において、IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物を含有する表面層を、気孔率0.2～5%の粗密質セラミックス層を採用することによって、クラックの発生が阻止される。本実施の形態において、前記気孔率が、0.2%以下では、表面層が緻密質になりクラックが発生する。一方、表面層の気孔率が5%以上では、気孔が基材であるアルミナに貫通し、アルミナが選択的にエッチングされ、IIIA族あるいはIIA族複合酸化物の層が剥離し、パーティクル発生の原因となる。なお、本実施の形態において、気孔率の測定手段としては、前述の第3の実施の形態において説明した方法を採用することができる。また、表面層の気孔率を、本実施の形態の範囲にコントロールする手段としては、原料粉の粒子径のコントロール、または、異形状の粒子を添加する、起泡材を添加するなどのような方法を採用することによって実現することができる。

【0042】[その他変形例]上記構成に伴って、プラズマ雰囲気曝される部材としての使用において、熱的な影響・作用による被覆層の剥離や洗浄操作などでの損傷・損壊の発生が解消され、また、パーティクル汚染を生じる恐れもなくなる。したがって、製造装置ないし半導体の製造コストアップを抑制防止しながら、成膜の質や精度などに悪影響を与えることなく、性能や信頼性の高い半導体の製造・加工に、効果的に寄与する。

【0043】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。

(実施例1) 純度99.5%、平均粒径0.3 μ mのアルミナ粒子、及び純度99.5%、平均粒径0.3 μ mのイットリア(Y_2O_3)粒子を表2に示すような組成比(重量%)に選び、これらの成分系100重量部当たり、適量のイオン交換水およびポリビニルアルコール2重量部を加え、ボールミル方式によって、12時間攪拌・混合して7種のスラリーを調製する。次いで、前記調製した各スラリーを、それぞれスプレードライヤーによって、粒径100 μ m程度の造粒粉とした。

【0044】

【表2】

試料	アルミナ粒子	イットリア粒子
1a	100	—
1b	99	1
1c	95	5
1d	90	10
1e	50	50
1f	20	80
1g	—	100

【0045】上記で得た造粒粉1a、1b、1c、1d、1e、1f、1gを、この順位で金型内に積層的に充填し、一軸プレスにて、98.1MPa(1000k

gf/cm²)の圧力で成形し、厚さ10mm、幅100mm、長さ100mmの成形体を得た。この成形体を1600～1900℃の温度で、2時間焼結・焼成処理を行って、アルミナ質(基材)—アルミナ及びイットリア質混合系(中間層)—イットリア質の積層形焼結体を得た。次いで、この積層形焼結体のイットリア質表面の研磨を行って、表面粗さ(Ra)0.01 μ m以下に加工した。

【0046】その後、上記積層形焼結体から、厚さ2mm、10×10mm角の試験片を切り出し、平行平板型RIE装置に取り付け、周波数13.56MHz、高周波ソース500W、高周波バイアス40W、ガス流量CF₄=100cc/min、ガス圧0.5332Pa(4mTorr)、プラズマ密度1.7×10¹¹atoms/cm³、イオン衝撃エネルギー88eVという過酷な条件で、プラズマ曝露試験を行って、エッチングレートを求めたところ、10nm/hであった。また、この積層形焼結体は、洗浄操作などの取り扱い過程で、損傷など起こすことなく機械的な耐久性もすぐれていた。

【0047】なお、上記積層形焼結体は、厚さ7mmのアルミナ質基材、厚さ0.1mmのアルミナ—イットリア質混合系(中間層)、及び厚さ0.1mmのイットリア質の積層体であった。また、アルミナ質基材及び中間層を成す原料粉末の比表面積の関係は、イットリウムアルミニウムガーネット:3m²/g、アルミナ:5m²/gであった。

【0048】(実施例2～7)上記実施例1の場合において、イットリア粒子の代りに、酸化エルビウム…Er₂O₃(実施例2)、酸化ランタン…La₂O₃(実施例3)、酸化セリウム…Ce₂O₃(実施例4)、酸化ユーロビウム…Eu₂O₃(実施例5)、酸化ジスプロシウム…Dy₂O₃(実施例6)、イットリウムアルミニウムガーネット(実施例7)を使用した他は、上記と同様の条件とし、それぞれ1a、1b、1c、1d、1e、1f、1gに対応する7種の造粒粉を作製する。その後、それらの造粒粉を所定の順位で金型内に積層的に充填し、一軸プレスにて、98.1MPa(1000k

gf/cm²)の圧力で成形し、厚さ10mm、幅100mm、長さ100mmの成形体をそれぞれ得た。

【0049】これらの成形体を1600～1800℃の温度で、2時間焼結・焼成処理を行って、アルミナ質を基材—アルミナ及び酸化ランタン質混合系—酸化ランタン質の積層形焼結体などを、それぞれ得た。次いで、これら積層形焼結体の酸化ランタン質などの表面研磨を行って、表面粗さ(Ra)0.01 μ m以下に加工する。なお、これら積層形焼結体は、厚さ7mmのアルミナ質基材、厚さ0.1mmの中間層、及び厚さ0.1mmの被覆層の積層体であった。図1は、これらの積層形焼結体のうち、イットリウムアルミニウムガーネット(実施

例7)を使用し、実施例1における造粒子1eに相当させて構成した場合の積層断面構造を示す電子顕微鏡写真である。図1において、Aはアルミナ質基材層、Bは中間層、Cはイットリウムアルミニウムガーネット層に、それぞれ対応する。

【0050】その後、上記各積層形焼結体から、厚さ2mm、10×10mm角の試験片を切り出し、平行平板型RIE装置に取り付け、周波数13.56MHz、高周波ソース500W、高周波バイアス40W、ガス流量 $CF_4=100cc/min$ 、ガス圧0.5332Pa(4mTorr)、プラズマ密度 $1.7 \times 10^{11} atoms/cm^3$ 、イオン衝撃エネルギー88eVという過酷な条件で、プラズマ曝露試験を行って、エッチングレートを求めたところ、表3に示すごとくであった。また、これらの積層形焼結体は、いずれも洗浄操作などの取り扱い過程で、損傷など起こすことなく機械的な耐久性もすぐれていた。

【0051】

【表3】

試料	エッチングレート
実施例2	15nm/h
実施例3	20nm/h
実施例4	15nm/h
実施例5	10nm/h
実施例6	10nm/h
実施例7	10nm/h

実施例番号	YAG添加量	焼成温度	表面YAG被覆率	50μm毎のYAG含有量の変化率	エッチングレート(nm/h)	ヒートサイクルでのクラック発生
実施例8	10wt%	1800℃	90%	20%	10	なし
実施例9	10wt%	1780℃	70%	20%	20	なし
比較例1	10wt%	1750℃	50%	20%	80	なし
実施例10	5wt%	1800℃	90%	30%	15	なし
比較例2	3wt%	1800℃	90%	50%	30	あり

【0054】(実施例11) アルミナの原料粉、MgO、純水、アルミナボールをポットに入れ、12時間、ポットを回転させ、混合および解砕を行った。得られたスラリーをスプレッドライヤーにて、粒径100μm程度の造粒粉とした。このアルミナ造粒粉をCIP(圧力は14.7MPa)により、φ80×10tの形に成形し、900℃焼成、仮焼体とした。また、アルミナの原料粉、YAG粉、分散媒、純水、アルミナボールをポットに入れ、12時間、ポットを回転させ、混合および解砕を行い、YAGとアルミナの混合スラリーを得た。さらに、YAG粉、分散剤、純水、アルミナボールをポットに入れ、12時間、ポットを回転させ、混合、および解砕を行い、YAGスラリーを作った。前記工程で得られたアルミナの仮焼体に、YAGとアルミナの混合スラリー、及びYAGスラリーを順次スプレーにより塗布し、50℃で12時間乾燥後、再度仮焼した。こうしてコーティングした仮焼体を、1700～1850℃で4

【0052】(実施例8～10、比較例1～2) 純度99.99%のアルミナ粉に、純度99.9%のイットリウムアルミニウムガーネット粉末を表4に示した量を、 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ を0.1wt%添加して水に混合し、成型用バインダーを加えてスプレッドライヤーにて造粒した。得られた造粒粉を98.1MPa(1000kgf/cm²)で板状に成形した後、1100℃で脱脂後、水素雰囲気中で、表に示した温度で焼成することにより、焼成体内部から表面に向かってイットリウムアルミニウムガーネット量が傾斜的に増加していくセラミック焼結体を得た。得られた焼結体を10×10×2mmに加工し、片面を鏡面加工した。この試料の半分をフッ素樹脂テープでマスキングし、ヘリコンプラズマ装置にて CF_4 プラズマガスにて2時間エッチングした。ガス圧力は、1.33Pa(10mTorr)、高周波電力500Wの条件にて実施した。エッチング後、段差測定器にて、マスキング面と曝露面の段差を測定することによりエッチングレートを算出した。その結果を表4に示す。また、上記方法によって得られた焼結体を20×20×2mmに加工して、400℃に加熱保持された大気炉の中に10分間入れ、炉外へ取り出して、室温まで冷却するヒートサイクルを100回行ってクラックの有無を確認した。その結果を表4に併せて示す。

【0053】

【表4】

時間焼成した。その結果、図3に示す断面の焼成体を得られた。

【0055】こうして得られた焼結体から、厚さ2mm、10×10mm角の試験片を切り出し、平行平板型プラズマエッチング装置に取り付け、周波数13.56MHz、高周波ソース500W、高周波バイアス40W、ガス流量 $CF_4=100cc/min$ 、ガス圧0.5332Pa(4mTorr)、プラズマ密度 $1.7 \times 10^{11} atoms/cm^3$ 、イオン衝撃エネルギー88eVという過酷な条件で、プラズマ曝露試験を行った。また、得られた試料について、これを乾燥機に入れ、170℃で15分間保持した後、25℃のアルミナ板の上にこの試料を置き、クラックが入るまでこの操作を繰り返すヒートサイクル試験を行った。これらの結果を、表5に示す。

【0056】

【表5】

実施例番号	コーティング	エッチングレート	ヒートサイクル試験
比較例3	アルミナ単体	100nm/h	—
実施例11	アルミナ+YAGコート	10nm/h	200回以上

【0057】（実施例12）アルミナの原料粉、MgO、純水、アルミナボールをポットに入れ、12時間、ポットを回転させ、混合および解砕を行った。得られたスラリーをスプレードライヤーにて、粒径100 μ m程度の造粒粉とした。このアルミナ造粒粉をCIP（圧力は147.0MPa（1500kg/cm²））により、 ϕ 80×10tの形に成形し、900℃焼成、仮焼体とした。一方、YAG粉、Y₂O₃粉、Er₂O₃粉、La₂O₃粉、Ce₂O₃粉、Eu₂O₃粉、及びDy₂O₃粉それぞれに、分散媒、及び純水を混合して、アルミナボールと共にポットに入れ、12時間、ポットを回転させ、混合および解砕を行い、スラリーを得た。前記アルミナの仮焼体に、このYAG等を含むスラリーをスプレーにより塗布し、50℃で12時間乾燥後、再度仮焼した。こうしてコーティングした仮焼体を1700～1850℃で2時間焼成した。その結果、図4に示す断面の焼成体を得られた。図4に見られるように、気孔率0%の緻密質YAG等の層を有するものはクラックが生じているが、気孔率0.3%の粗密質のYAG層を有するものはクラックが生じていなかった。

【0058】この焼成体を平行平板型プラズマエッチング装置を用いて以下の条件でプラズマに曝露試験を行った。すなわち、この焼結体から、厚さ2mm、10×10mm角の試験片を切り出し、平行平板型RIE装置に取り付け、周波数13.56MHz、高周波ソース500W、高周波バイアス40W、ガス流量CF₄=100cc/min、ガス圧0.5332Pa（4mTorr）、プラズマ密度1.7×10¹¹atoms/cm³、イオン衝撃エネルギー88eVという過酷な条件で、プラズマ曝露試験を行って、エッチングレートを求めた。その結果を、表6に示す。

【0059】

【表6】

実施例	表層材料	エッチングレート
実施例12	YAG	10nm/h
実施例13	Y ₂ O ₃	10nm/h
実施例14	Er ₂ O ₃	15nm/h
実施例15	La ₂ O ₃	20nm/h
実施例16	Ce ₂ O ₃	15nm/h
実施例17	Eu ₂ O ₃	10nm/h
実施例18	Dy ₂ O ₃	10nm/h

【0060】本発明は、上記実施例に限定されるものでなく、発明の趣旨を逸脱しない範囲でいろいろの変形を採ることができる。たとえばアルミナ質基材の厚さや形状、中間層の材質・組成、被覆層を成すIII族元素の酸

化物層の材質、厚さなど、許容される範囲で適宜変更できる。

【0061】

【発明の効果】以上に説明したように第1ないし第3の本発明によれば、曲げ強度や破壊靱性など機械的な強度のすぐれたアルミナ系焼結体を基材とする一方、プラズマに曝される基材表面を耐プラズマ性のすぐれた周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物で被覆した構成とし、周期律表IIIA族元素の酸化物質あるいは複合酸化物を含有する表面層との間には、基材及び被覆酸化物層の熱膨張・収縮差を緩和ないし密着性に寄与する中間層を介挿した構成とすることにより、機械的な強度が補強され、かつ低圧高密度プラズマ曝露に対しても十分耐える耐プラズマ性部材を実現することができた。また、第2の本発明によれば、アルミナ系基材表面に特定の気孔率を有する周期律表IIIA族元素の酸化物あるいは複合酸化物の焼結体層を形成することにより、同様に体プラズマ性に優れた部材を実現することができた。

【0062】このように、本発明の耐プラズマ性部材は、プラズマ雰囲気中に曝される部材としての使用において、熱的な影響・作用による被覆層の剥離や洗浄操作などでの損傷・損壊の発生が解消されるなど、すぐれた耐久性を有する部材として機能するので、半導体製造装置の長寿命化などに寄与する。また、パーティクル汚染を生じる恐れもなくなるため、半導体の信頼性の向上、歩留まりの向上なども図れる。したがって、製造装置ないし半導体の製造コストアップを抑制防止しながら、成膜の質や精度などに悪影響を与えることなく、性能や信頼性の高い半導体の製造・加工に、効果的に寄与する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例に係る耐プラズマ性部材の断面構造を拡大して示す電子顕微鏡写真。

【図2】 他の実施例に係る耐プラズマ性部材の断面構造を拡大して示す電子顕微鏡写真。

【図3】 さらに他の実施例に係る耐プラズマ性部材の断面構造を拡大して示す電子顕微鏡写真。

【図4】 プラズマエッチング装置の概略構成を示す断面図。

【符号の説明】

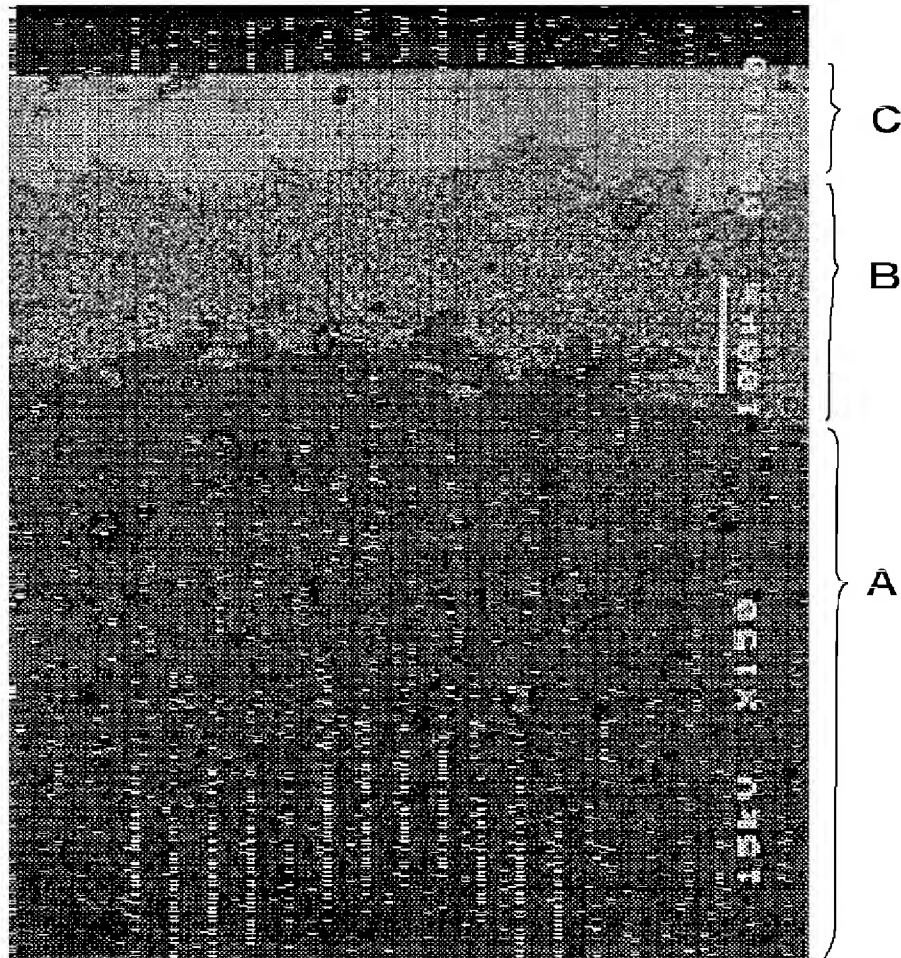
- 1……エッチング処理室
- 2……エッチングガス供給口
- 3……真空排気口
- 4……アンテナ
- 5……電磁石
- 6……永久磁石
- 7……半導体ウエハー

8.....下部電極

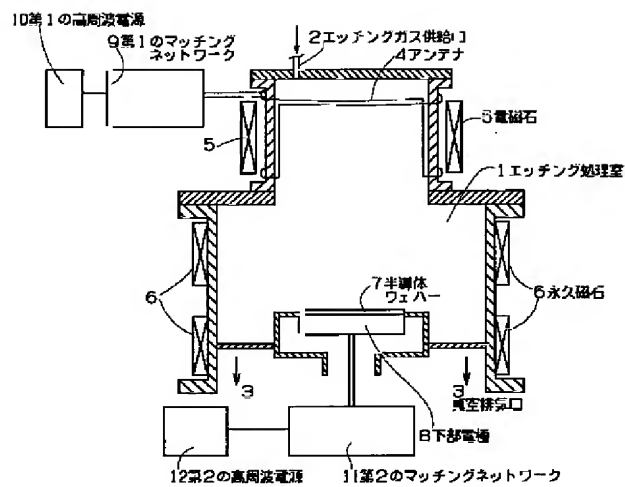
10、12.....高周波電源

9、11.....マッチングネットワーク

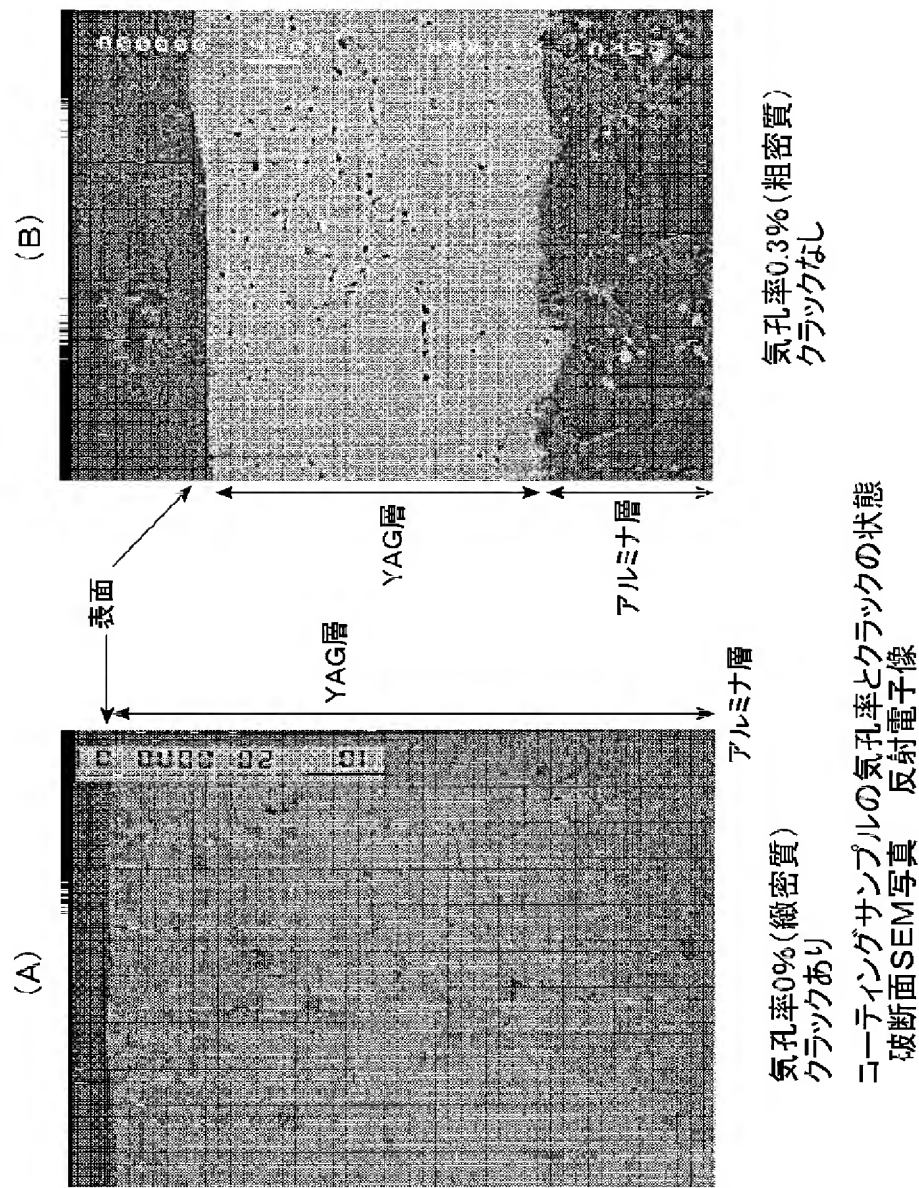
【図1】



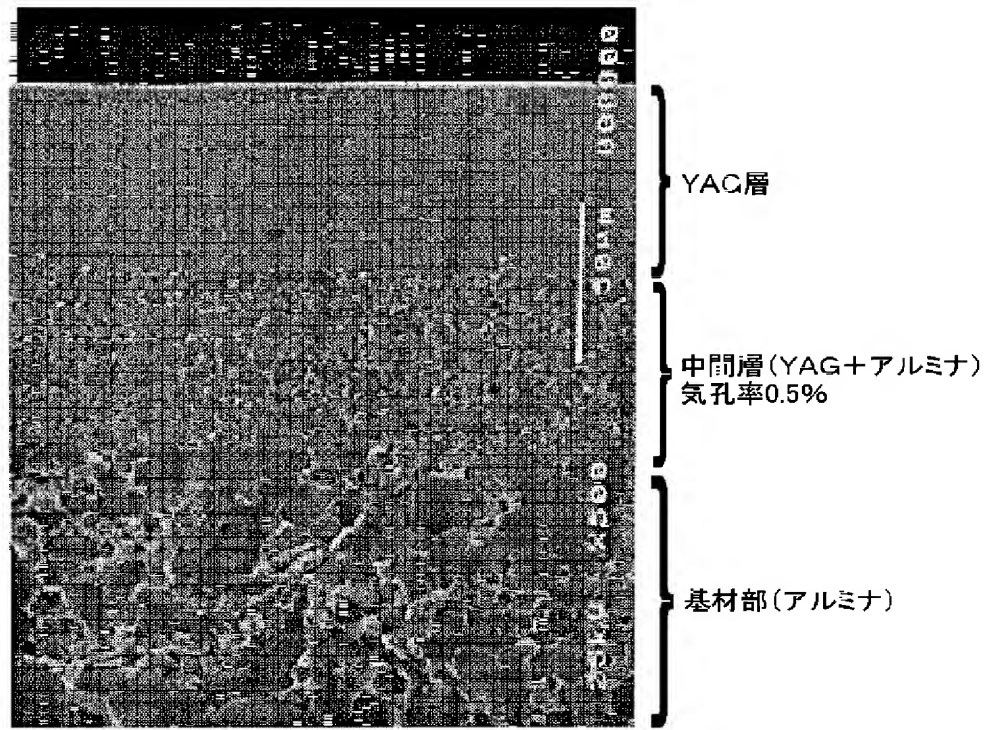
【図4】



【図2】



【図3】



サンプルの破断面SEM写真

フロントページの続き

(72)発明者 田中 隆
千葉県東金市小沼田1573-8 東芝セラミ
ックス株式会社東金工場内

(72)発明者 森田 敬司
千葉県東金市小沼田1573-8 東芝セラミ
ックス株式会社東金工場内

(72)発明者 宮崎 晃
神奈川県秦野市曾屋30番地 東芝セラミッ
クス株式会社開発研究所内

Fターム(参考) 4K029 AA06 AA24 BA01 BA43 BB02
BC01 DC27 GA02
4K030 AA02 BA01 BA55 BB12 CA04
DA04 FA01 JA01 JA06 JA20
KA30
5F004 AA15 BA08 BB29 BD04